

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-263922

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

H01B 1/22

H01G 4/12

H01G 4/30

(21)Application number : 2002-062724

(71)Applicant : KYOCERA CORP

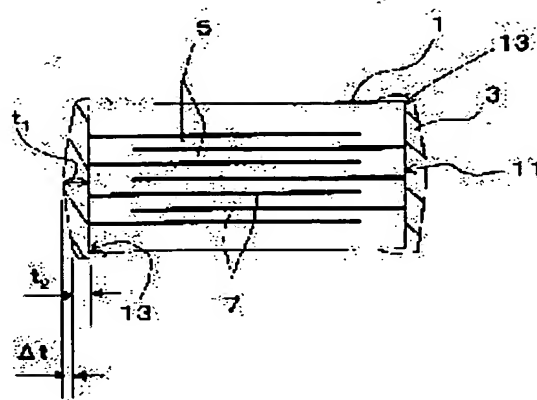
(22)Date of filing : 07.03.2002

(72)Inventor : HARADA KAZUHIKO

(54) CONDUCTIVE PASTE AND CHIP -TYPE ELECTRONIC COMPONENT USING THE SAME**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive paste which is improved in adhesive strength of a coating film, formed after the paste is applied and dried and can make an external electrode small and uniform in thickness, and a chip-type electronic component using the paste.

SOLUTION: The paste includes a metal powder, a organic resin made of methyl methacrylate polymer and an alcohol containing an aromatic hydrocarbon. The aromatic alcohol is a benzyl alcohol, and an average molecular weight of the methyl methacrylate polymer is in the range of 10,000 to 700,000.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

14.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-263922
(P2003-263922A)

(43)公開日 平成15年9月19日(2003.9.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 B 1/22		H 0 1 B 1/22	A 5 E 0 0 1
H 0 1 G 4/12	3 6 1	H 0 1 G 4/12	3 6 1 5 E 0 8 2
4/30	3 0 1	4/30	3 0 1 F 5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2002-62724(P2002-62724)

(22)出願日 平成14年3月7日(2002.3.7)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72)発明者 原田 和彦

鹿児島県川内市高城町1810番地 京セラ株式会社鹿児島川内工場内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AF06 AH01 AJ03

5E082 AA01 AB03 BC32 BC38 FG26

GG10 GG11 GG12 JJ03 JJ23

PP03 PP09

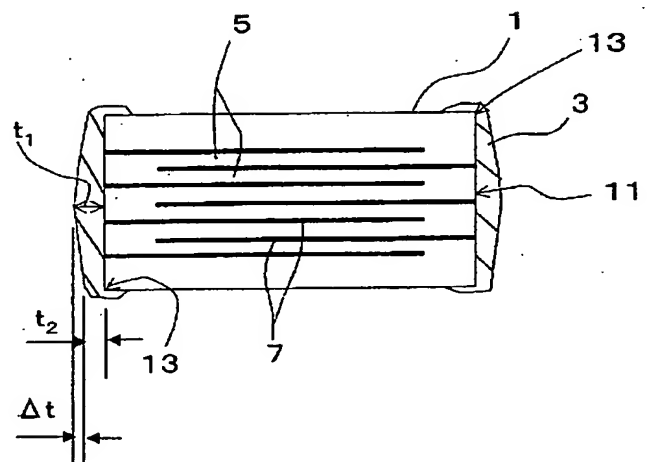
5G301 DA02 DA42

(54)【発明の名称】 導電性ペースト及びそれを用いたチップ型電子部品

(57)【要約】

【課題】乾燥後の塗膜の接着力を高めることができるとともに、外部電極厚みを薄くかつ均一に形成できる導電性ペーストおよびそれを用いたチップ型電子部品を提供する。

【解決手段】金属粉末と、メチルメタクリレートの重合体からなる有機樹脂と、芳香族炭化水素含有アルコールとを含み、この芳香族炭化水素含有アルコールはベンジルアルコールであり、また、有機樹脂であるメチルメタクリレートの重合体は平均分子量が1万～70万の範囲にある。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属粉末と、メチルメタクリレートの重合体からなる有機樹脂と、芳香族炭化水素含有アルコールとを含むことを特徴とする導電性ペースト。

【請求項 2】芳香族炭化水素含有アルコールが、ベンジルアルコールであることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ペースト。

【請求項 3】メチルメタクリレートの重合体は、平均分子量が 1 万～70 万の範囲にあることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の導電性ペースト。

【請求項 4】導電性ペースト中の金属粉末 100 質量部に対し、有機樹脂が 1～8 質量部含まれることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のうちいずれか記載の導電性ペースト。

【請求項 5】誘電体層と内部電極層とを積層してなるチップ型電子部品本体と、該チップ型電子部品本体の少なくとも 1 端面に設けられ、前記内部電極層と交互に接続される少なくとも一対の外部電極とを具備してなるチップ型電子部品であって、前記外部電極が請求項 1 乃至 4 のうちいずれか記載の導電性ペーストにより形成され、かつ前記外部電極の最大厚みが $120\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするチップ型電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性ペースト及びそれを用いたチップ型電子部品に関し、特に、高い接着力を有する外部電極を形成するための導電性ペースト及びそれを用いたチップ型電子部品に関する。

【0002】

【従来技術】近年、携帯電話やモバイルコンピューティング機器の発達に伴い、これらの電子機器は小型化、高密度実装化が図られている。また、このような電子機器に用いられるチップ型電子部品においても小型、高性能化および低価格化が図られている。

【0003】チップ型電子部品としては、例えば、積層セラミックコンデンサが挙げられる。

【0004】積層セラミックコンデンサは誘電体層と内部電極層とを交互に積層して同時焼成により一体的に固体化されるため、誘電体層や内部電極層を薄層化することにより容易に小型化、高容量化を図ることができる。

【0005】そして、このような構造を有する積層セラミックコンデンサの低価格化に関しては、コスト比率の高い内部電極層を、従来の Pt、Pd から選ばれる少なくとも 1 種の貴金属から、Ni、Cu から選ばれる少なくとも 1 種の卑金属への置き換えが行われており、外部電極もまた、内部電極層と同様、金属成分同士の接合性や導電性等を確保するために卑金属が用いられている。

【0006】しかしながら、内部電極層や外部電極をこのような卑金属に変えた場合には、焼成中の酸化を抑制するために、一般に中性雰囲気あるいは還元雰囲気で焼

成が行われることから、脱バインダ工程における有機樹脂の分解が不十分となりやすく焼結不良の原因となっていた。

【0007】そこで、中性雰囲気あるいは還元雰囲気においても良好な脱バインダ性を有する導電性ペーストの開発が行われている。

【0008】このようなチップ型電子部品として、導電性ペーストに関し、例えば、特開 2001-307548 号公報に開示されるようなものが知られている。この公報に開示された導電性ペーストは、Cu、Ni から選ばれる少なくとも 1 種の卑金属粉末に対して、有機バインダとしてアクリル樹脂が用いられており、アクリル樹脂としてはポリメタクリル酸エステルからなる第 1 成分と、水酸基を有するポリメタクリル酸エステル、アクリル酸エステルの少なくとも 1 種からなる第 2 成分とからなる共重合体が用いられていることが記載されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】一般に、チップ型電子部品では、小型化および高容量化の要求に対して、外部電極を含めた全体積において、単位体積あたりの静電容量を高くするために、チップ型電子部品本体は可能な限り大きくとり、一方、外部電極は、できるだけ薄く形成することが望まれる。

【0010】しかしながら、上記公報に記載された導電性ペーストでは、有機樹脂としてポリメタクリル酸エステルとの共重合体が用いられているが、有機樹脂の構造が長く複雑であり、官能基の大きさが大きく、単位分子量当たりの結合点が少ないことから有機樹脂の結合性が低下し、外部電極の厚みを、例えば $120\mu\text{m}$ 以下に形成するような場合には塗布される導電性ペースト量が少ないために乾燥後の塗膜の接着力が低くなり、ハンドリング時や外部からの衝撃により、乾燥後の外部電極が剥離しやすいという問題点があった。

【0011】また、上記の有機樹脂と比較的沸点の低い溶剤である α -テルピネオールを用いて形成した導電性ペーストは、塗布時に糸引き現象が発生しやすく、このため外部電極の厚みばらつきが大きくなり、特に、チップ型電子部品本体の端面の角部に近い方では極端に薄くなり、欠けなどにより内部電極層が露出し、このため信頼性が低下するという問題があった。

【0012】従って、本発明は、乾燥後の塗膜の接着力を高めることができるとともに、外部電極厚みを薄くかつ均一に形成できる導電性ペーストおよびそれを用いたチップ型電子部品を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の導電性ペーストは、金属粉末と、メチルメタクリレートの重合体からなる有機樹脂と、芳香族炭化水素含有アルコールとを含むことを特徴とする。

【0014】このような構成によれば、まず、有機樹脂

としてメチルメタクリレートの重合体を1種だけ用いているために、ポリメタクリル酸エステルとの共重合体が用いられている従来の導電性ペーストに比較して、有機樹脂のモノマーの構造が単純であり、官能基の大きさが小さく、かつ単位分子量当たりの結合点が多いことから、官能基同士が分子間力により結合しやすくなり、有機樹脂と金属粉末との接着力を高めることができるとともに、この導電性ペーストとチップ型電子部品本体との接着力をも高めることができる。

【0015】また、溶剤として用いている芳香族炭化水素含有アルコールは、有機樹脂として用いているメチルメタクリレートの重合体に対して、その重合体の結合点を減少させることなく溶解させることができ、接着力を維持した状態で、均一な導電性ペーストを得ることができる。

【0016】さらには、メチルメタクリレートの重合体に対して芳香族炭化水素含有アルコールとを用いることにより高粘度化が抑制され、塗布時の糸引き現象を抑制でき、このため外部電極の厚みばらつきを抑制し、特に、チップ型電子部品本体の端面の角部に近い方においても極端な薄層化を抑制して欠けなどを防止でき、このため湿潤環境においても高い信頼性を維持できる。

【0017】上記導電性ペーストでは、芳香族炭化水素含有アルコールが、ベンジルアルコールであることが望ましい。溶剤として用いるベンジルアルコールはメチルメタクリレートに対して、特に優れた溶解性を有することから、導電性ペーストの糸引き性がさらに抑制され、塗膜の膜厚の均一化を図ることができる。また、ベンジルアルコールは沸点が高いために(205.5℃)、乾燥のための加熱処理を行った後においてもこの溶剤がペースト中に残存するため、塗布形成された導電性ペーストは可とう性を保つことができ、このため乾燥後の塗膜の接着力を高めることができる。さらには塗布時の版離れをよくし、滲みを抑制できることから印刷の作業性を向上できる。

【0018】上記導電性ペーストでは、メチルメタクリレートの重合体は、平均分子量が1万~70万の範囲にあることが望ましい。メチルメタクリレートの平均分子量を1万~70万の範囲とすることにより、本来、このメチルメタクリレートの特徴である単純なモノマーの構造と官能基の大きさを小さく維持した状態で単位分子量当たりの結合点を多く維持できることから、有機樹脂の接着力がさらに高まり、乾燥後の塗膜の接着力を向上できる。また、芳香族炭化水素含有アルコールによる溶解度も維持でき、より塗布性のよい導電性ペーストを得ることができる。

【0019】上記導電性ペーストでは、導電性ペースト中の金属粉末100質量部に対し、有機樹脂が固形分比率で1~8質量部含まれることが望ましい。この導電性ペーストに含まれる有機樹脂の固形分比率をこの範囲と

することにより、金属粒子表面を十分に覆うことができ、導電性ペーストの粘度特性を適正化できるとともに、金属粉末の充填性を高め、膜厚をさらに均一にでき、脱バインダ性を向上でき、乾燥後の塗膜の接着力をさらに向上できる。

【0020】本発明のチップ型電子部品は、誘電体層と内部電極層とを積層してなるチップ型電子部品本体と、該チップ型電子部品本体の少なくとも1端面に設けられ、前記内部電極層と交互に接続される少なくとも一对の外部電極とを具備してなるチップ型電子部品であって、前記外部電極が上記記載の導電性ペーストにより形成され、かつ前記外部電極の最大厚みが120 μ m以下であることを特徴とする。

【0021】チップ型電子部品本体の端面に本発明の導電性ペーストを塗布して外部電極を形成することにより、外部電極の最大厚みが120 μ m以下と薄い膜厚であっても均一な厚みを有し、かつ乾燥後の塗膜の接着力の高い外部電極を形成でき、このことにより、ハンドリング時や外部からの衝撃による外部電極の剥離を防止でき、チップ型電子部品の信頼性を向上できる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の導電性ペーストについて説明する。

【0023】本発明の導電性ペーストは、金属粉末と、メチルメタクリレートの重合体からなる有機樹脂と、芳香族炭化水素含有アルコールとを含むことを特徴とする。特に、この導電ペーストに用いられる有機樹脂としてメチルメタクリレートの重合体を1種用いることが重要である。

【0024】金属粉末としては、Cu、Ni等の卑金属から選ばれる少なくとも1種あるいはこれらの合金が好適に用いられる。金属粉末の平均粒子径は、導電性ペーストの分散性を高め、添加される有機樹脂量を低減するという理由から3~8 μ mであることが望ましい。

【0025】有機樹脂としては、種々あるアクリル樹脂のうちメチルメタクリレートの重合体が好適に用いられる。このメチルメタクリレートの重合体はモノマーの構造が単純であり、官能基の大きさが小さく、単位分子量あたりの結合点が多いという理由から、モノマーの構造が複雑で官能基の大きさが大きく、このため単位分子量あたりの結合点が少ないポリメタクリル酸エステルとの共重合体に比較して接着力を高めることができる。

【0026】そして、メチルメタクリレートの平均分子量は、この有機樹脂の単純なモノマーの構造と官能基の大きさを小さく維持した状態で単位分子量当たりの結合点を多く維持でき、導電性ペーストの粘度を適正化し、糸引き現象を抑制できるという理由から1万~70万の範囲であることが望ましく、特に、30万~60万であることがより望ましい。

【0027】また、本発明の導電性ペーストでは、含ま

れる有機樹脂の含有量は、この導電性ペースト中の金属粉末100質量部に対して、有機樹脂が1～8質量部の範囲にあることが、導電性ペーストの粘度特性を適正化できるとともに、金属粉末の充填性を高め、脱バインダ性を向上するという理由から望ましく、特に、乾燥後の塗膜強度をさらに向上するという理由から有機樹脂の含有量は3～7質量部であることがより望ましい。この場合、有機樹脂の量とは固形分比率での量である。

【0028】また、有機樹脂は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの周知の方法で製造される。

【0029】溶剤としては、種々ある溶剤の中で、特に有機樹脂であるメチルメタクリレートの重合体に対して、モノマー構造を維持でき、導電性ペーストとしての粘度特性および乾燥性を高めるために芳香族炭化水素含有アルコールが用いられる。

【0030】また、種々ある芳香族炭化水素含有アルコールにおいて、有機樹脂であるメチルメタクリレート中の官能基同士の分子間力を維持するという理由からベンジルアルコール、フェニルプロピレングリコール、クレゾール等から選ばれる少なくとも1種が好ましい。特に、メチルメタクリレートの重合体の分子間力を維持するとともに、高い溶解性を有するという理由からベンジルアルコールがより望ましい。また、これらの溶剤を混合して用いることもできる。

【0031】また、本発明の導電性ペースト中には、卑金属粉末以外に無機成分として、一部ガラス粉末が含有されている。ガラス粉末を含有させることにより、セラミック材料で形成されているチップ型電子部品本体との接着力を高めることができる。

【0032】ガラス粉末としては、ホウケイ酸亜鉛、ホウケイ酸ビスマスなどのホウケイ酸アルカリ酸化物等のガラスから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、特に、誘電体ブロックと外部電極の接着密度を高めるという理由からB、Ba、Znを含むホウケイ酸亜鉛系のガラス粉末がより好ましい。ガラス粉末の平均粒子径は、導電性ペーストの主材料である金属粉末との分散性を高め、添加される有機樹脂量を低減するという理由から1～10 μ mであることが望ましく、特に、2～8 μ mがより望ましい。

【0033】また、本発明の導電性ペーストでは、必要に応じて、粘性及び導電性を損なわない程度に、分散剤、潤滑剤、酸化防止剤、粘度調節剤、消泡剤（シリコンオイルなど）を添加しても良い。

【0034】本発明のチップ型電子部品は、例えば、図1に示すような積層セラミックコンデンサに適用される。

【0035】本発明のチップ型電子部品は、チップ型電子部品本体1の端面2に設けられた一対の外部電極3により構成されている。

【0036】チップ型電子部品本体1は、複数の誘電体

層5と複数の内部電極層7とが交互に積層され、内部電極層7が外部電極3と接続される端面2に交互に露出されている。

【0037】ここで、誘電体層5は、チタン酸バリウムを主成分とする非還元性誘電体材料、及びガラス成分を含む誘電体材料からなり、その厚みは高容量化のために1～5 μ mであることが望ましい。なお、誘電体層5の形状、厚み、積層数は容量値によって任意に変更することができる。

【0038】一方、内部電極層7は、Niを主成分とする材料から構成されており、誘電体層5の積層方向に隣接して形成され、チップ型電子部品本体1の異なる端面2側に延出し、外部電極3に接続されている。内部電極層7の厚みは0.5～2 μ mであることが望ましい。

【0039】外部電極3はチップ型電子部品本体1の少なくとも端面2の全面を覆うように形成されている。また、外部電極3の厚みは端面2の中央部11と角部13とは実質的に同一の厚みに形成されている。すなわち、本発明の導電性ペーストを用いて形成された外部電極3は塗布時に糸引き現象が抑制されているために、外部電極3の厚みをほぼ均一にできる。

【0040】外部電極3の厚みとして、その最大厚み t は120 μ m以下であることが望ましく、特に、限られた寸法で小型化の傾向にあるチップ型電子部品において、チップ型電子部品本体1の静電容量を高めることに寄与するとともに、外部電極3の接着力やそれを形成する際の乾燥後の塗膜の接着力を高めかつ信頼性を向上させるという理由から最大厚みは60～100 μ mであることが望ましい。

【0041】また、外部電極3の厚みは、チップ型電子部品本体1の端面2の中央部11側の厚み t_1 と角部13側の厚み t_2 との厚み差 Δt が50 μ m以下であることが望ましい。

【0042】なお、チップ型電子部品本体1の端面2に形成された外部電極3の厚さは、チップ型電子部品のL方向の寸法からチップ型電子部品本体1のL方向の寸法を差し引いて求められる。

【0043】また、この外部電極3の表面には、Niメッキ、Snメッキ、半田メッキなどから選ばれる少なくとも1種のメッキ膜が形成されることが実装性を向上するという理由から望ましい。

【0044】以下、本発明の導電性ペーストを用いた積層セラミックコンデンサの製造方法について図2に基づき説明する。

【0045】(a) まず、所定の粒子径に調製された誘電体粉末に対して、ガラス粉末等の焼結助剤を添加し、これらの無機粉体に対してバインダ、溶剤、および分散剤を混合してセラミックスラリーを調製する。次に、このセラミックスラリーを、ダイコーター法を用いてキャリアフィルム21上に誘電体層5となるセラミックグリーン

シート 23 を形成する。セラミックグリーンシート 23 の厚みはチップ型電子部品の小型、高容量という理由から $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0046】(b) 次に、このセラミックグリーンシート 23 の表面に、内部電極層用の導電ペーストをスクリーン印刷法を用いて内部電極パターン 25 を形成する。内部電極パターン 25 の厚みは、この内部電極パターン 25 の段差を軽減し高積層化するという理由から $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ であることが望ましい。なお、内部電極パターン 25 の段差を解消するために、セラミックグリーンシート 23 上の内部電極パターン 25 間に、セラミックグリーンシートと同成分の無機成分を含有するセラミックペーストを塗布してセラミックパターンを形成してもよい。

【0047】(c) 次に、内部電極パターン 25 が形成されたセラミックグリーンシート 23 を複数積層し、さらに、その上下に内部電極パターン 25 が形成されていないセラミックグリーンシート 21 を複数積層して母体積層体 27 を形成する。

【0048】(d) 次に、この母体積層体 27 を格子状に切断してチップ型電子部品本体成形体を得ることができる。

【0049】次に、このチップ型電子部品本体成形体を、まず、大気中 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ で脱バインダを行い、さらに、中性雰囲気あるいは還元雰囲気において、 $1100 \sim 1350^\circ\text{C}$ で $2 \sim 3$ 時間焼成して、端面に内部電極層 7 の端部が露出されたチップ型電子部品本体 1 が形成される。次に、バレル研磨機を用いて、チップ型電子部品本体の稜線部分の面取りを行う。このときチップ型電子部品本体 1 の L 方向の寸法を予め測定しておく。

【0050】(e) 次に、このチップ型電子部品本体 1 の両方の端面 2 に、外部電極 3 用の導電ペーストを塗布して外部電極用の塗膜 31 が形成される。この塗膜 31 を乾燥させた後、所定の条件で焼付けを行い、チップ型電子部品本体 1 の端面 2 に一対の外部電極 3 が形成される。

【0051】外部電極用の導電ペーストは、まず、Cu、Ni などから選ばれる少なくとも 1 種の卑金属粉末あるいはそれらの合金 100 質量部に対して、ガラス粉末を $5 \sim 20$ 質量部、有機樹脂としてメチルメタクリレートを固形分比率で $1 \sim 8$ 質量部、溶剤としてベンジアルコール、フェニルプロピレングリコール、クレゾールなどから選ばれる少なくとも 1 種の溶剤を $10 \sim 30$ 質量部添加して、さらに、分散剤および可塑剤を添加して混合物を調製する。

【0052】次に、この混合物を 3 本ロールに通して金属粉末と有機樹脂とを均一に混練した後、さらに、粘度調製のために、ベンジアルコールを添加する。このようにして得られた導電ペーストの粘度特性はチクソ性

であることが望ましい。

【0053】外部電極用の塗膜 31 はディッピング法により形成される。ディッピング法とは、一定容積を有する容器に導電ペーストを溜めてこのペースト面を水平に調整する。次に、チップ型電子部品本体 1 の内部電極層 7 が露出した面をこのペースト面に垂直方向に一定幅だけ浸漬して外部電極用の塗膜 31 を形成する。これをチップ型電子部品本体 1 の一方側の端面 2 についても行う。このとき本発明の導電ペーストを用いれば、塗布した時の糸引き性が抑制され、チップ型電子部品の端面の中央部 11 から角部 13 に渡って均一な厚みに形成することができる。

【0054】このようにして形成された外部電極用の塗膜 31 は、 $60 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度で乾燥される。そして、本発明の導電ペーストを用いて形成した外部電極用の塗膜 31 の接着力は膜厚が $120 \mu\text{m}$ 以下であっても高く、従来、ポリメタクリル酸エステルとの共重合体を有機樹脂として用いていた導電ペーストに比較してかなり高い接着力を有するものである。

【0055】図 3 は外部電極用の塗膜 31 が形成されたチップ型電子部品本体 1 の落下試験を示す模式図である。乾燥後の外部電極用の塗膜 31 の接着力は、図 3 に示すように、外部電極用の塗膜 31 が形成されたチップ型電子部品本体 1 を所定の高さから落下させたときに、外部電極用の塗膜 31 に欠け 33 やクラック 35 が発生したチップ型電子部品本体 1 の数量を評価することにより行う。

【0056】チップ型電子部品本体 1 の端面 2 に形成された外部電極用の塗膜 31 は、この後、一旦、大気中で $100 \sim 200^\circ\text{C}$ にて乾燥を行い、この外部電極用の塗膜 31 を構成している卑金属粉末自体、およびこの卑金属粉末とガラス粉末との焼結、並びに卑金属粉末やガラス粉末とチップ型電子部品本体 1 との接合性を高めるために中性雰囲気中で焼き付けられる。焼付け方法としては、ピーク温度まで昇温し、続いて、この温度で $10 \sim 15$ 分保持する条件が好適に用いられる。

【0057】この後、この外部電極 3 の表面に Ni 及び Sn の電解メッキを行うことにより、チップ型電子部品の一つである積層セラミックコンデンサが形成される。

【0058】なお、本発明は上記の実施の形態例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内での種々の変更や改良などは何ら差し支えない。

【0059】例えば、上記導電ペーストの金属粉末として、Cu、Ni などから選ばれる少なくとも 1 種の卑金属粉末を用いた例について説明したが、本発明は、これらの合金、あるいは、金属粉末が Ag、Pd、Au、Pt やこれらの合金など、貴金属である場合にも適用できるのは勿論である。

【0060】また、上記実施例ではこの発明の導電ペーストを用いて積層セラミックコンデンサの外部電極 3

を形成した場合について説明したが、この発明の導電性ペーストは積層セラミックコンデンサの外部電極3のみではなく、セラミック半導体や正特性サーミスタ装置などの種々のセラミック電子部品の外部電極を形成する場合にも使用することが可能である。

【0061】さらに、本発明は、その他の点においても上記実施の形態に限定されるものではなく、ガラス成分の種類や配合割合、導電粉末の形状、粒径や、それらの配合割合などに関し、発明の要旨の範囲内において種々の応用、変形を加えることが可能である。

【0062】

【実施例】本発明の導電性ペーストおよびそれを用いたチップ型電子部品を以下のように作製した。

【0063】まず、表1に示すように、平均粒子径が $5\mu\text{m}$ のCu粉末、有機樹脂として平均分子量が5千～100万を有するメチルメタクリレートと、及び、溶剤としてベンジルアルコール、フェニルプロピレングリコール、クレゾールなどの芳香族炭化水素含有アルコールから選ばれる1種を所定量配合・混合し、これに平均粒子径が $3\mu\text{m}$ のホウケイ酸アルカリ酸化物系のガラス粉末を、Cu粉末100質量部に対して7質量部添加して導電性ペーストを作製した。有機樹脂の含有量は、導電性ペースト中の金属粉末100質量部に対して、0.5～10質量部とした。

【0064】ここで、平均分子量は重量平均分子量であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定し、この値をスチレン換算して算出した。

【0065】導電性ペーストの粘度特性をトキメック社製E型粘度計を用いて評価した。こうして調製した導電性ペーストはチクソ性を有していた。

【0066】セラミックグリーンシートは、チタン酸バリウムを主材とするセラミック粉体とバインダとを混合してスラリーを調製し、これをシート状に成形することにより形成した。その平均厚みは $4\mu\text{m}$ であった。

【0067】次に、得られたセラミックグリーンシートの主面上に、複数の内部電極パターンを形成した。この平均厚みは $1.2\mu\text{m}$ とした。

【0068】次に、表面に内部電極パターンが形成されたセラミックグリーンシートを積層し、さらにその上下に、内部電極パターンが形成されていないセラミックグリーンシートを積層して加熱加圧を行い母体積層体を形成した。

【0069】次に、この母体積層体を格子状に切断してチップ型電子部品本体成形体を形成し、さらに、このチップ型電子部品本体成形体を空气中、 300°C で脱バインダした後、酸素分圧 $1\times 10^{-6}\text{Pa}$ 、最高温度 1260°C で2時間の条件で焼成しチップ型電子部品本体を得た。次に、バレル研磨機を用いて、コンデンサ本体の稜線部分の面取りを行った。ここで、外部電極の厚みばら

つきを評価する試料について、予め、L方向の寸法の測定を行った。L方向の寸法は、チップ型電子部品本体の端面の中央部間と、角部間の2箇所の寸法の測定をノギスで測定した。

【0070】次に、内部電極層が露出したチップ型電子部品本体の端面側に、前記外部電極用の導電性ペーストを、ディッピング法を用いて外部電極用の塗膜の厚みが $120\mu\text{m}$ 以下になるように塗布した。このとき、本発明の導電性ペーストを用いた場合には系引き現象は見られなかった。その後 170°C で乾燥を行った。

【0071】乾燥後に外部電極塗布膜の接着力を評価した。乾燥後の外部電極塗布膜の接着力は、外部電極塗布膜を形成したチップ型電子部品本体を 10cm の高さから落下させたときに、外部電極塗布膜に欠けが発生したチップ型電子部品本体の数量を評価した。

【0072】一方、外部電極塗布膜の接着力の評価を行わなかった試料について、還元雰囲気中、最高温度 760°C 、最高温度での保持時間12分の条件で焼付けを行った。さらに、この外部電極の表面にNi、Snメッキを施した。

【0073】本発明のチップ型電子部品である積層セラミックコンデンサは、型式が316型で具体的には規格寸法がL寸法： $3.2\pm 0.2\text{mm}$ 、W寸法： $1.6\pm 0.15\text{mm}$ で、容量値が $10\mu\text{F}$ であった。

【0074】作製した積層セラミックコンデンサのうち、外部電極を形成する前にL方向の寸法を測定しておいた試料について、対向する外部電極方向の寸法（L寸法）を測定した。この場合にも、L寸法は、試料50個の長さ方向（L方向）の、チップ型電子部品本体の端面の中央部と角部の寸法の測定をノギスで測定することにより行った。判定としては、端面の中央部と角部の寸法差が $50\mu\text{m}$ 以下である場合は良、端面の中央と角部の寸法差が $50\mu\text{m}$ を超えるものを不良とした。

【0075】また、試料数300個について、電圧 10V 、温度 65°C 、湿度 $90\sim 95\%\text{RH}$ での耐湿負荷試験を行い、試験前後での絶縁抵抗を電圧 10V の条件で測定して不良の有無を確認した。この場合、絶縁抵抗が $1000\text{M}\Omega$ 以上を良とした。

【0076】一方、比較例として、1）有機樹脂としてメチルメタクリレートの重合体を用い、溶剤として α -テルピネオールを用いたもの、2）有機樹脂としてポリメタクリル酸エステルとの共重合体を用いたもの、即ち、メチルメタクリレートとヒドロキシルエチルメタクリレートとの共重合体を用い、溶剤として α -テルピネオールを用いたもの、3）同じく、有機樹脂としてメチルメタクリレートとメチルアクリレートとの共重合体を用い、溶剤としてベンジルアルコールを用いたものを調製し、本発明の導電性ペーストと同様の評価を行った。

【0077】

【表1】

試料No.	有機樹脂			溶剤	糸引き現象	外部電極の厚み(μm)			乾燥塗膜の 接着力評価	耐湿負荷 試験
	成分**	平均分子量	固形分含有量 質量部			中央部(A) μm	角部(B) μm	厚み差Δt (A-B) μm		
1	MMA	5000	5	ベンジルアルコール	なし	70	30	40	4/100	5/300
2	MMA	10000	5	ベンジルアルコール	なし	80	50	30	0/100	0/300
3	MMA	50000	5	ベンジルアルコール	なし	80	55	25	0/100	0/300
4	MMA	100000	5	ベンジルアルコール	なし	80	60	20	0/100	0/300
5	MMA	300000	5	ベンジルアルコール	なし	80	50	20	0/100	0/300
6	MMA	500000	5	ベンジルアルコール	なし	80	50	20	0/100	0/300
7	MMA	600000	5	ベンジルアルコール	なし	80	60	20	0/100	0/300
8	MMA	700000	5	ベンジルアルコール	なし	100	70	30	0/100	0/300
9	MMA	1000000	5	ベンジルアルコール	なし	120	80	40	6/100	7/300
10	MMA	500000	5	フェニルプロピレングリコール	なし	90	40	50	8/100	9/300
11	MMA	500000	5	クレゾール	なし	90	40	50	8/100	9/300
12	MMA	500000	0.5	ベンジルアルコール	なし	65	25	40	7/100	8/300
13	MMA	500000	1	ベンジルアルコール	なし	70	35	35	0/100	0/300
14	MMA	500000	3	ベンジルアルコール	なし	80	50	30	0/100	0/300
15	MMA	500000	7	ベンジルアルコール	なし	85	55	30	0/100	0/300
16	MMA	500000	8	ベンジルアルコール	なし	90	55	35	0/100	0/300
17	MMA	500000	10	ベンジルアルコール	なし	100	70	30	0/100	4/300
*18	MMA	500000	5	α-テルピネオール	ペースト化困難					
*19	MMA:HEMA =8:2	100000	5	α-テルピネオール	あり	80	20	60	25/100	45/300
*20	MMA:MA=8:2	100000	5	α-テルピネオール	あり	80	20	60	32/100	56/300
*21	MMA:HEMA =8:2	100000	5	ベンジルアルコール	あり	80	25	55	20/100	38/300

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

**MMA:メチルメタクリレート、HEMA:ヒドロキシエチルメタクリレート、MA:メチルアクリレート

【0078】表1の結果から明らかなように、有機樹脂としてメチルメタクリレートの重合体を、溶剤として芳香族炭化水素系アルコールを用いて外部電極を形成した試料No. 1～17では、塗布後の糸引き現象が見られず、外部電極の、チップ型電子部品のL方向の端面の中央部と角部との寸法差が50μm以下で、乾燥後の接着力評価においても不良が16/100個以下となり、耐湿負荷試験においても不良数が15/300個以下であった。

【0079】また、溶剤として用いる芳香族炭化水素系アルコールをベンジルアルコールとした場合の試料No. 1～9、12～17では、導電性ペーストの粘度特性をさらに適正化できたことにより、外部電極の、チップ型電子部品のL方向の端面の中央部と角部との寸法差が40μm以下となり、乾燥後の接着力評価においても不良が7/100個以下となり、耐湿負荷試験においても不良数が8/300個以下まで改善できた。

【0080】さらに、ベンジルアルコールでメチルメタクリレートの重合体の平均分子量を1万～70万とした試料No. 2～8、13～17では、チップ型電子部品のL方向の端面の中央部と角部との寸法差が35μm以下と小さくなり、乾燥後の接着力評価では最大の不良数が無くなり、耐湿負荷試験においても最大の不良数が4/300個以下まで低減できた。

【0081】さらに、溶剤がベンジルアルコールで、メチルメタクリレートの重合体の平均分子量を1万～70万とし、Cu粉末100質量部に対して、有機樹脂量を1～8質量部とした試料No. 2～8、13～16では、乾燥後の接着力評価および耐湿負荷試験において不良が無かった。

【0082】一方、メチルメタクリレートの重合体に対して、溶剤としてα-テルピネオールを用いた場合(試料No. 18)には、メチルメタクリレートがα-テルピネオールに溶解せずペースト化できなかった。

【0083】また、有機樹脂としてメチルメタクリレートとの共重合体を用いた試料No. 19～21では、塗布時に導体ペーストに糸引き現象が見られ、乾燥塗膜の欠けが20/100個以上であった。また、外部電極の端面の中央部と角部の厚み差が55～60μmとなり、中央部の厚みを本発明の試料と同じく80μmとした場合には角部が25μm以下となり、耐湿負荷試験においても不良が多発した。

【0084】

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明の導電性ペーストでは、有機樹脂としてメチルメタクリレートの重合体を用い、さらにこの有機樹脂を溶解させる溶剤として芳香族炭化水素含有アルコールを用いることにより、この導電性ペーストをチップ型電子部品の外部電極として形成した場合、ポリメタクリル酸エステルとの共重合体を用いた場合に比較して、乾燥後の塗膜の接着力を高めることができる。また、これにより塗布時の糸引き現象を抑制できることから外部電極厚みを120μm以下に小さくすることができ、このためチップ型電子部品の小型化を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の導電性ペーストを用いて外部電極を形成したチップ型電子部品の断面模式図である。

【図2】本発明のチップ型電子部品を製造するための工程図である。

【図3】外部電極用の塗膜が形成されたチップ型電子部

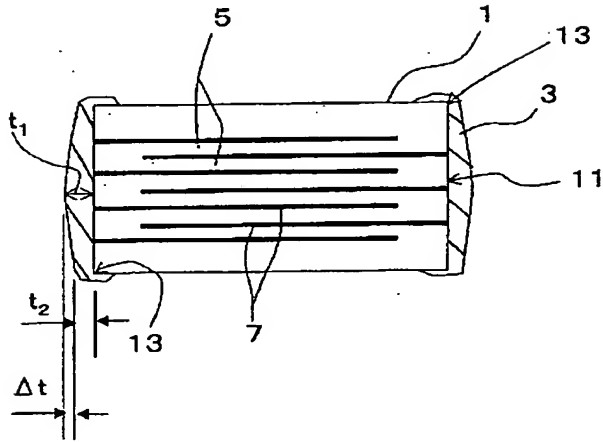
品本体の落下試験を示す模式図である。

【符号の説明】

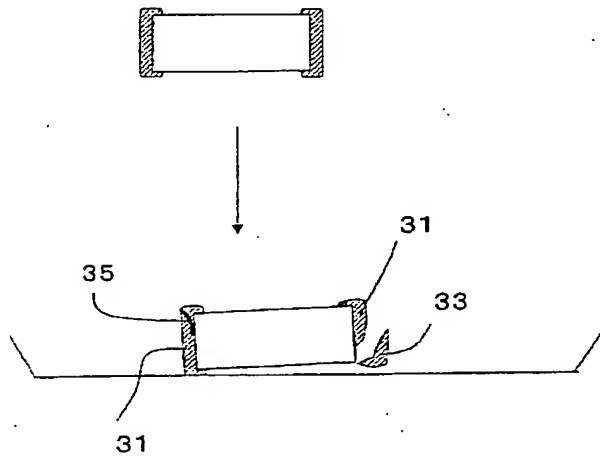
- 1 チップ型電子部品本体
2 端面

- 3 外部電極
5 誘電体層
7 内部電極層

【図1】



【図3】



【図2】

